Beiträge

zur

Kenntnis der Ursachen des Rothwerdens des Fleisches beim Kochen,

nebst

einigen Versuchen über die Wirkung der schwefligen Säure auf die Fleischfarbe

von

Dr. Karl Kisskalt

aus Würzburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

(Aus dem hygienischen Institut in Würzburg.)

Würzburg.
Franz Scheiner, k. b. Hoflieferant
1899.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0292

I. Über das Rothwerden des Fleisches beim Kochen.

Während für gewöhnlich der rothe Farbstoff des Fleisches beim Kochen zerstört wird, lehrt die Erfahrung im Haushalt, dass dies unter gewissen Bedingungen nicht der Fall ist, sondern dass das Fleisch manchmal nach längerem Kochen roth bleibt, resp. eine ganz eigenthümliche, vom Blutroth verschiedene carminrothe Farbe annimmt.

Ich habe mich im Folgenden auf Anregung und unter fortwährender Unterstützung mit Rath und That von Herrn Professor Dr. K. Lehmann mit den Ursachen dieser Erscheinung beschäftigt und hoffe dieselbe jetzt befriedigend erklären zu können.

Eingezogene Erkundigungen — ich war in der glücklichen Lage, einige Versuche in einer grossen Hôtelküche vornehmen und einige daselbst früher gemachte Erfahrungen benützen zu können — ergaben, dass nach der gewöhnlichen Meinung das Fleisch beim Kochen roth werden soll:

1. Wenn es in alter Bouillon gekocht wird;
2. wenn es etwa 8 Tage lang direct oder in ein Tuch gehüllt, dass nicht oft genug gewechselt wurde, auf Eis gelegen hatte[1].

---

1) Ich bemerke hier, dass ich diesen Versuch zweimal nachgemacht habe — ohne Erfolg. Nach Abschluss der Arbeit wird es wahrscheinlich, dass er nur mit Eis gelingt, das präformirte $N_2 O_3$ oder reducirbare $N_2 O_5$ enthält: Das hiesige Maineis, mit dem der Versuch gemacht wurde, ist aber nitratfrei, und das Fehlschlagen des Versuchs hwol dadurch zu erklären.

Zur Controle dieser Angabe führte ich folgendes Experiment aus:

Versuch I.

Ein Stück Fleisch von der Ochsenlende, etwa 1/4 Pfund, das ungefähr 8 Tage im städtischen Kühlhaus und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt worden war, wurde zur Hälfte in kochende Fleischbrühe vom Tage vorher, zur anderen Hälfte in kochendes Salzwasser mit etwas Suppenwurzeln gelegt. Die Fleischbrühe war am Tage vorher aus Fleisch (25 Pfund Fleisch auf 30 l Wasser) mit Zusatz von Suppenwurzeln — Fleischbrühe mit Suppenwurzeln verdirbt leichter als ohne Suppenwurzeln — gewonnen worden und war am Tage in der Küche in einer Entfernung von 2 m vom Herde, in der Nacht in der Speisekammer (Temperatur 12°) mit einem Ueberzug von Fett in einem emaillirten, eisernen Topf aufbewahrt worden. Geruch, Geschmack, Aussehen waren normal. Nach 10 bis 15 Minut. hatte das Fleisch in der Fleischbrühe eine fast carminrothe Farbe angenommen; diese reichte bis einige Millimeter unter die Oberfläche; auch die Sehnen waren röthlich gefärbt. Die andere Hälfte des Fleisches, die in Salzwasser gekocht wurde, war, wie normal, grau geworden.

Versuch II.

Zur Controle wurde derselbe Versuch am nächsten Tage nochmals ausgeführt und zwar wurden diesmal genommen:

1. Wie vorher Fleischbrühe vom vorigen Morgen, die am Tage in der Nähe des Herdes, in der Nacht in der Speisekammer aufbewahrt worden war;
2. Fleischbrühe vom Abend vorher, die die ganze Nacht im Eisschrank gestanden war;
3. Salzwasser.

Zu jedem Versuche wurden Rindfleisch und Kalbfleisch genommen, die sich in allem völlig gleich verhielten.

Es wurde nun, wie vorher, das in 2 und in 3 gekochte Fleisch hellgrau, das in 1 gekochte schön roth, allerdings nicht so intensiv wie beim 1. Versuch. Ueberhaupt scheint es von verschiedenen Umständen abzuhängen, ob eine Fleischbrühe roth färben wird: so gab z. B. oft Fleischbrühe am nächsten Morgen keine Rothfärbung und ebensowenig nach einigen Tagen; oder sie gab am nächsten Tage nur schwache Rothfärbung, nach zwei weiteren Tagen keine stärkere;

wieder andere gab nach zwei Tagen noch keine, nach weiteren zwei Tagen sehr schöne Rothfärbung.

Am meisten scheint die Temperatur von Einfluss zu sein: je wärmer die Tage und infolgedessen die Nächte waren, desto stärkere Rothfärbung trat im allgemeinen beim Kochen auf.

Es wurde nun zunächst vermuthet, dass die Ursache der Rothfärbung auf den Säuregehalt der Fleischbrühe beruhe, der beim Stehenlassen derselben sicher zugenommen haben musste. Deshalb wurden folgende Versuche gemacht:

Versuch III.

Zuerst wurde Bouillon, die allein nicht roth färbte, mit Säuren versetzt und zwar wurden zu diesem Zwecke Schwefelsäure, Milchsäure und salpetrige Säure gewählt. Beim Kochen damit wurde das Fleisch deutlich roth und zwar so stark wie mit wirksamer Bouillon: doch war nicht deutlich zu unterscheiden, welches Fleisch am stärksten gefärbt worden war, offenbar, weil die Menge der Säure zu gering war.

Hierauf wurde das Fleisch in verdünnten Säuren allein gekocht und wurde zu diesem Zweck wieder Schwefelsäure, Milchsäure und salpetrige Säure gewählt.

Versuch IV.

Die Versuche mit Schwefelsäure allein ergaben folgendes Resultat:

5 Min. langes Kochen mit 20 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm 25 proc. Schwefelsäure — starke Rothfärbung, aber in anderer Nuancirung als beim Kochen mit Fleischbrühe: mehr in's rothgelbe spielend. $^1/_{10}$ ccm 25 proc. Schwefelsäure: ebenso, aber schwächere Rothfärbung.

2, 1, 0,5 ccm Normalschwefelsäure, ebenso, aber immer schwächer.

Versuch V.

Dieselben Resultate, also Rothfärbung je nach der Concentration der Säure, aber mit anderer Nuancirung als beim Kochen mit der Fleischbrühe, wurden beim Kochen mit Michsäure erzielt.

Dagegen ergaben die Versuche mit salpetriger Säure folgendes:

Versuch VI.

Es wurde zuerst Fleisch mit 20 ccm Wasser und 5 ccm einer 0,2 proc. Lösung von salpetrigsaurem Natron mit ganz wenig schwacher Salzsäure 5 Min. lang gekocht. Es ergab sich ziemlich starke Roth-

färbung genau von der Farbe des in der Fleischbrühe gekochten Fleisches. Dasselbe Resultat, nur schwächer, ergaben 4 und 2 ccm derselben Lösung. Auch eine Mischung von Schwefelsäure oder Milchsäure mit salpetrigsaurem Natron gab dem Fleisch dieselbe Färbung wie die wirksame Fleischbrühe.

Es war somit wahrscheinlich geworden, dass nicht der Säuregehalt der Fleischbrühe an sich dem in ihr gekochten Fleische die eigenthümliche Rothfärbung verliehen hatte, sondern ihr Gehalt an salpetriger Säure. Dass solche überhaupt darin vorhanden war, wurde zunächst durch die Probe mit Schwefelsäure, Jodkali und Stärke nachgewiesen; allerdings war diese Probe nicht sehr scharf, da jodbindende Substanzen in der Fleischbrühe vorhanden waren. Hierauf wurde an derselben Fleischbrühe, die schöne Rothfärbung gegeben hatte, die Acidität bestimmt und war dieselbe gleich einer $^{1}/_{20}$ Normalsäure.

Es war nun nicht zu erwarten, dass in der Fleischbrühe solche Mengen salpetriger Säure vorhanden seien, wie in den obenbeschriebenen Versuchen nöthig waren, um das Fleisch beim Kochen roth zu färben. Deshalb wurde zunächst mit der Fleischbrühe der Versuch gemacht, ob auch die Dauer des Kochens und die Menge der Fleischbrühe von Einfluss seien.

Versuch VII.

Der Versuch erstreckte sich auf Mengen der Bouillon von 20, 50, 100, 200 und 400 ccm und auf die Dauer des Kochens von 5 und 15 Min. und ergab folgendes Resultat:

Die schönste Rothfärbung wurde erreicht bei 400 ccm der Fleischbrühe und 15 Min. langem Kochen, dann erst die von 200 ccm und 5 Min. langem Kochen und die anderen in folgender Reihe:

50	ccm	und	15	Min.	langes	Kochen,
20	»	»	15	»	»	»
100	»	»	5	»	»	»
50	»	»	5	»	»	»
20	»	»	5	»	»	»

Es ist also damit nachgewiesen, dass die Stärke der Rothfärbung beim Kochen mit Fleischbrühe begünstigt wird durch die Menge der Fleischbrühe *und* die Dauer des Kochens.

Zur genauen Untersuchung, ob auch **kleinere Nitritmengen** bei längerem Kochen dem Fleisch dieselbe Rothfärbung geben wie die bei den ersten Versuchen gebrauchten grösseren, wurde eine 0,1 $^0/_0$ Natriumnitritlösung hergestellt (dieselbe versetzte ich auf 100 ccm mit ca. 5 ccm $^1/_{25}$ Normalschwefelsäure), ferner eine Schwefel- und Milchsäure von der vorher in einer neuen Fleischbrühprobe bestimmte Acidität, $^1/_{25}$ normal, entsprechend 4 ccm Normalsäure in 100 ccm Wasser.

Versuch VIII.

Es wurde nun Fleisch in verschiedenen Mengen der nitritfreien, sehr schwachen Säuren gekocht und es gab, zunächst bei 5 Min. langem Kochen:

10 und 20 ccm Milchsäure } keine Rothfärbung
10 und 20 » Schwefelsäure }

10 ccm Milch-, oder 10 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Nitritlösung.
10 ccm Milchsäure und $^1/_2$ ccm Nitritlösung
10 » » » $^1/_4$ „ »

sämmtlich die schöne, charakteristische Rothfärbung, je nach der Menge der salpetrigen Säure; die Fleischstücke mit Schwefelsäure oder Milchsäure sind nicht zu unterscheiden.

Aber auch ohne nennenswerthen Säurezusatz gelang der Versuch: $^1/_4$ ccm der obigen, sehr schwach angesäuerten Nitritlösung und 15 ccm Wasser, ebenso 1 cm Nitritlösung und 15 ccm Wasser gaben ebenfalls die charakteristische Rothfärbung; erstere schwach, letztere ziemlich stark.

Bei 15 Min. langem Kochen gaben

10 ccm Milchsäure } keine Rothfärbung,
10 » Schwefelsäure }
10 » Milchsäure mit $^1/_2$ ccm Nitritlösung,
10 » Schwefelsäure mit $^1/_2$ ccm »

geben wieder die Rotfärbung und zwar schöner als bei 5 Min. langem Kochen. Noch schönere Rothfärbung ergiebt 1 ccm angesäuerte Nitritlösung und 15 ccm Wasser; auch $^1/_4$ ccm Nitritlösung und 15 ccm Wasser gaben sie eben noch, während $^1/_2$ ccm Nitritlösung und 15 ccm Wasser eine Rothfärbung ergeben, die in ihrer Intensität der durch die Fleischbrühe bewirkten am ähnlichsten ist. Bei Berechnung des Gehaltes letzterer Nitritlösung ergaben sich 18 mg N_2O_3 im Liter; ein solcher Gehalt der hiesigen Fleischbrühe an N_2O_3 ist leicht möglich, denn das hiesige Leitungswasser enthält etwa 15 mg N_2O_5 pro Liter, welche bei ihrer Reduction durch Bacterien in der Fleischbrühe 11 mg N_2O_3

bilden könnten.[1]) Es ist aber auch das beträchtliche Einkochen bei der Bouillonbereitung zu berücksichtigen und das Nitrat der grünen Suppengemüse.

Es ist also durch die vorstehenden Versuche bewiesen, dass nicht der Gehalt einer aufbewahrten Fleischbrühe an aus Kohlehydraten entstandener Milch- oder Essigsäure die charakteristische Rothfärbung des Fleisches beim Kochen bewirkt, sondern dass diese abhängig ist von der Anwesenheit und Menge der salpetrigen Säure und von der Dauer des Kochens damit. Ferner ist dazu natürlich nöthig, dass der Blutfarbstoff des Fleisches nicht vorher durch Kochen zerstört wird, da, wie Experimente ergeben haben, sich gekochtes, graues Fleisch schon beim nachträglichen Kochen mit salpetriger Säure nicht mehr roth färbt.

Selbstverständlich mag in manchen Fällen auch die Verwendung von salpeterhaltigem Conservensalz an der Rothfärbung des Fleisches beim Kochen Schuld sein. Wie sich leicht zeigen lässt, färbt eine schwache Nitratlösung zwar Fleisch beim Kochen nicht roth, dagegen wird Fleisch sofort durch Kochen roth, wenn es zuvor mit etwas Nitratlösung einige Zeit gestanden (24 bis 48 Stunden) und dabei ein Theil des Nitrats in Nitrit verwandelt ist[2]). Einer besonderen Untersuchung soll vorbehalten bleiben, ob auch die in der Kälte eintretende Rosafärbung des gepökelten Fleisches auf Nitritwirkung zu beziehen ist.

II. Rothfärbung des Fleisches durch schwefligsaure Salze.

Die schwefligsauren Salze haben die Eigenschaft, dem rohen Fleische eine schöne, rothe Farbe zu verleihen und werden deshalb, wie es scheint, in grossem

---

1) N_2 O_5 reducirende Bacterien sind bekanntlich so verbreitet, dass es unnöthig schien, diesen Vorgang bacteriologisch zu verfolgen.

2) Vergl. Nothwang, Arch. f. Hyg., XVI.

Umfang zur Conservirung benutzt. Um die Ursachen dieser Rothfärbung zu erkennen, wurden folgende Versuche angestellt:

Einigen Stücken Rindfleisch wurde schwefligsaures Natron mit und ohne Kochsalz zugesetzt. Schon nach wenigen (5) Stunden hatte das mit schwefligsaurem Natron und Kochsalz behandelte Fleisch statt der braunrothen eine dunkelzinnoberrothe Farbe, dasselbe ohne Kochsalz dieselbe Farbe, nur leuchtender angenommen; am nächsten Tage hatte es noch dieselbe Farbe, ebenso nach weiteren zwei Tagen. Doch erstrekten sich die Farbenveränderungen nur auf die Oberfläche, wie sie auch an Stellen nicht vorhanden waren, wo keine Luft zutreten konnte; z. B. war das Fleisch, das zwischen zwei Glasplatten lag, dort an der Oberfläche unverändert, dagegen hatte es am Rande, wo es über dieselben hinausragte, die zinnoberrothe Farbe angenommen.

Hieraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Behandlung mit SO_2 beeinträchtigt die Reduction und eventuell weitere Zerstörung des Hämoglobins, offenbar durch Störung der Fäulnis oder anderer noch vor der Fäulnis im Fleisch ablaufender Reductionsprocesse[1]).

Es braucht zwar die schweflige Säure selbst für ihre Oxydation etwas Sauerstoff; wenn aber nur genügend Luft zutreten kann, liegen die Verhältnisse doch so, dass das vor Zerstörung geschützte Hämoglobin sich in Oxyämoglobin umwandelt und dieses dann die schöne, hellrothe Farbe des Fleisches bedingt.

Spectroskopische Untersuchungen des intensivrothen Fleisches ergaben stets nur Oxyhämoglobin.

Auch Wurst von verschiedenen Sorten wurde ebenso wie das Fleisch behandelt; doch war an diesen

1) Damit stimmte eine von Rubner auf dem hygien. Congress in Madrid gemachte Bemerkung: »Die schweflige Säure ist ein Conservirungsmittel des Blutfarbstoffs.« Sie ist geradezu ein Conservirungsmittel für das Oxyhämoglobin.

keine Farbenveränderung wahrzunehmen, wohl weil gekochtes Material Verwendung gefunden hatte.

III. Untersuchung des Würzburger Fleisches auf schwefligsaure Salze.

Veranlasst durch die in der Zeitschrift f. Hygiene, Bd. 22, veröffentlichte Arbeit von H. Kionka über die Gefährlichkeit und weite Verbreitung der Conservirung des Fleisches mit schwefligsauren Salzen, wurde hiesige Bratwurst auf folgende Weise darauf untersucht:

Die rohe Bratwurstfülle, ca. 40 g, wurde möglichst klein vertheilt und mit 150 ccm Wasser zusammen in eine Flasche gebracht, durch welche, um die Luft zu verdrängen, ein Kohlensäurestrom geleitet wurde. Hierauf wurde durch Dazugiessen von Phosphorsäure unter Erhitzen die schweflige Säure aus ihren Salzen frei gemacht und durch einen Kühler in eine 10 proc. Jodlösung geleitet, woselbst sie sich zu Schwefelsäure oxidirte. Dann wurde das Jod durch Auskochen entfernt und die Schwefelsäure als Bariumsulfat gewogen. Um mich zu üben, hatte ich den Versuch vorher verschiedene Male gemacht, dabei auch zweimal bekannte Mengen schwefliger Säure richtig bestimmt, so dass an der Richtigkeit der folgenden Untersuchungen kein Zweifel sein kann.

Es waren sechs Proben der Bratwurstfülle von sechs verschiedenen Metzgern untersucht worden; bei fünf derselben wurde schweflige Säure darin gefunden und zwar in folgender Menge:

Metzger	A.	in	1 kg	0,088 g	SO_2,
»	B.	»	»	0,025 g	»
»	C.	»	»	0,040 g	»
»	D.	»	»	0,025 g	»
»	E.	»	»	0,018 g	»

Die Frage, ob solche Mengen schwefliger Säure im Fleisch schädlich wirken können, darf wohl verneint werden.

Eine andere Frage ist allerdings, ob diese Conservirungsmethode überhaupt zu gestatten sei. Denn wie leicht könnte es vorkommen, dass ein Metzger, um sein Fleisch länger als gewöhnlich zu conserviren, auch eine entsprechend grössere Dosis des Salzes nehmen würde, was dann unter Umständen zu schweren Vergiftungserscheinungen führen könnte. Das Beste wäre daher wohl, wenn man überall, dem Beispiel der kgl. sächsischen Regierung folgend, die Conservirung mit schwefliger Säure gänzlich verbieten würde.

Zum Schlusse erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. K. B. Lehmann für die gütige Ueberlassung der Arbeit und die fortwährende freundliche Mithilfe bei derselben meinen besten Dank auszusprechen.